

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-181261

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月8日

C 07 D 213/82

A 01 N 43/40

1 0 1

7138-4C

D-7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 N-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘導体およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌組成物

⑮ 特 願 昭61-22999

⑯ 出 願 昭61(1986)2月6日

⑰ 発 明 者	吉 田 博	東京都文京区根津1-27-6-503
⑰ 発 明 者	小 池 謙 吾	上尾市地頭方493-3
⑰ 発 明 者	小 西 憲 二	上尾市小泉162-7
⑰ 発 明 者	島 野 静 雄	上尾市上町2-11-23
⑰ 発 明 者	中 川 泰 三	大宮市三橋4-671-3
⑰ 出 願 人	日本化薬株式会社	東京都千代田区富士見1丁目11番2号
⑰ 代 理 人	弁理士 竹田 和彦	

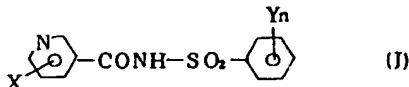
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

N-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘導体およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌組成物

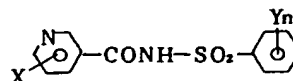
2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 式



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子又はメチルチオ基を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はメチルチオ基を示し、nは1～3の整数を示す、但し、Xが水素原子であり、Yがメチル基およびハロゲン原子でありnが1の整数である化合物は除く。)で表わされるN-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘導体。

(2) 式



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子又はメチルチオ基を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はメチルチオ基を示し、nは1～3の整数を示す。)で表わされるN-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌組成物。

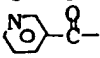
3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明はN-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘導体に関し、該誘導体は、水田、畑地又は果樹園などにおける農園芸用殺菌剤として用いることができる。

〔従来の技術〕

従来の農薬用殺菌剤には抗生物質剤、有機リン剤、有機合成殺菌剤等がある。また、米国特許2,270,201号には式 の化合物が記載されており、この化

化合物が球菌感染の治療薬として有用であると述べられている。一方、特公昭40-15673号には、[但しXはハロゲン原子(F, Cl, Br)を示す]の化合物が記載されており、農業用抗ウイルス剤(タバコモザイクウイルス)として有用であると述べられている。しかし、これらの化合物がイネいもち病、イネ白葉枯病などに有効であるとの記載はない。

[発明が解決しようとする問題点]

従来の農園芸用殺菌剤はイネいもち病やイネ白葉枯病、キュウリ斑点細菌病などの細菌病に対し効力が不十分であったり、薬剤耐性菌が問題となったり、作用に害害を生じたり、また経済性に問題があるなどの欠点を有する。

本発明はこれら欠点をおぎなう有用な農園芸用殺菌剤を提供するものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明者は下記式(I)で示されるN-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘導体を利用

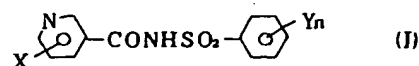
で表わされるニコチン酸クロライド塩酸塩と場合により脱酸剤の存在下、溶媒の存在下に反応させることにより得られる。

ここにいう脱酸剤としては、たとえばアルカリ金属の水酸化物(NaOH, KOHなど)、アルカリ土類金属の水酸化物(Ca(OH)₂, Mg(OH)₂など)、アルカリ金属アルコラート(ナトリウムアルコラートなど)、アルカリ金属水素化物(水素化ナトリウムなど)、アルカリ金属フッ化物(フッ化セシウムなど)、アルカリ金属炭酸塩(ソーダ灰など)ナトリウムアミド、トリアルキルアミン(トリエチルアミンなど)、ジアルキルアニリン(ジメチルアニリン、ジエチルアニリンなど)、ビリジンなどの脂肪族、芳香族、第3アミンなどの塩基があげられる。

また脱酸剤としては上記のような塩基の他に金属銅も使用できる。

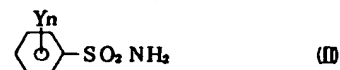
また溶媒としては有機溶媒、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化

することにより、従来の農園芸用殺菌剤の欠点をおぎない高い防除効果が得られ、植物体に害害などの悪影響を及ぼさないことを見出し、本発明を完成するに至った。

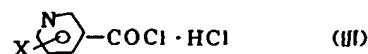


(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子およびメチルチオ基を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はメチルチオ基を示し、nは1~3の整数を示す)で表わされるN-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘導体。

本発明の式(I)の化合物は、式



(式中、Y_nは前記と同じ意味を有する。)で表わされるベンゼンスルホンアミド化合物を式



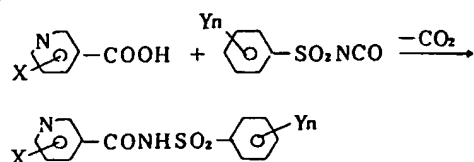
(式中、Xは前記と同じ意味を有する。)

水素、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン供与性極性溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトンなどのケトン類、酢酸エチルエステルなどのエステル類などを用いることができる。

反応温度は室温~180℃、好ましくは80℃~120℃で行い、出発物質は好ましくは当量比で使用し、まれには反応成分の一方、又は、他方を過剰に使用するのが有利なこともある。

反応混合物は常法で、たとえば水を加え、かつ相を分離させることにより得られる。生成物は再結晶、またはカラムクロマトグラ

フィーによって精製することができる。
式(I)の化合物は以下の方法によっても製造
できる。



(式中、X, Yn は前記と同じ意味を有する。)
この方法においては、ニコチン酸類を溶媒中
または、過剰のベンゼンスルホニルイソシア
ナート類中において、このベンゼンスルホニ
ルイソシアナートと反応させることにより、
N-フェニルスルホニルニコチン酸アミド誘
導体を得ることができる。

溶媒としては、アセトニトリル、エーテル、
トルエンのような炭化水素、ハロゲン化され
た脂肪族もしくは芳香族炭化水素、および、
これらの溶媒の混合物が用いられる反応温度
は室温～180℃、好ましくは40℃～150
℃で行うことができる。

れる。

本発明化合物を農園芸用殺菌剤の有効成分
として使用する場合、本発明化合物を1種又
は2種以上使用してもよい。

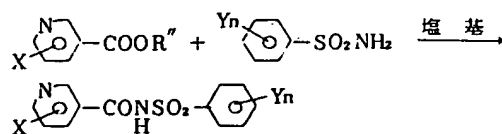
本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用
する場合、使用目的に応じてそのままか、ま
たは効果を助長あるいは安定にするために農
薬補助剤を混用して、農薬製造分野において
一般に行われている方法により、粉剤、細粒
剤、粒剤、水和剤、フロアブル剤および乳剤
等の製造形態にして使用することができる。

これらの種々の製剤は実際の使用に際して
は、直接そのまま使用するか、または水で所
望の濃度に希釈して使用することができる。

ここに言う農薬補助剤としては担体(希釈
剤)およびその他の補助剤たとえば展着剤、
乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤、崩壊剤等
をあげることができる。

液体担体としてはトルエン、キシレン等の
芳香族炭化水素、メタノール、ブタノール、

式(I)の化合物はさらに以下の方法によっ
ても製造できる。



(式中、R'はアルキル基、アリール残基を
示し、X, Yn は前記と同じ意味を有する。)

この方法においては、ニコチン酸エステル類
を溶媒存在下、または無溶媒のもとで上記、
塩基存在下にベンゼンスルホンアミド類と反
応させることにより、N-フェニルスルホニ
ルニコチン酸アミド誘導体を得ることができ
る。

溶媒としては、アセトニトリル、アルコール
等が用いられ反応温度は40℃～200℃、
好ましくは、60℃～180℃で行うことが
できる。また塩基としてはアルカリ炭酸塩
(炭酸カリウムなど)アルカリ金属アルコー
レート(ナトリウムメチラートなど)があげら

グリコール等のアルコール類、アセトン等の
ケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド
類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド
類、メチルナフタレンシクロヘキサン、動植
物油、脂肪酸、脂肪酸エステル等があげられ
る。

固体担体としてはクレ、カオリン、タルク、
珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリ
ロナイト、ベントナイト、長石、石英、アル
ミナ、鋸屑等があげられる。

また乳化剤または分散剤としては通常界面
活性剤が使用され、たとえば高級アルコール
硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアン
モニウムクロライド、ポリオキシエチレンア
ルキルフエニルエーテル、ラウリルベタイン
等の陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面
活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン
系界面活性剤があげられる。

展着剤としてはポリオキシエチレンノニル
フェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウ

リルエーテル等が、展着剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ジアルキルスルホサクシネート等が、固着剤としてはカルボキシメチルセルローズ、ポリビニルアルコール等が、崩壊剤としてはリグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。

いずれの製剤もそのまま単独で使用するのみならず、他の農園芸用殺菌剤、殺虫剤、植物生長調節剤、殺ダニ剤と混合して使用することもできる。

本発明農園芸用殺菌剤における有効成分化合物含量は、製剤形態、施用する方法、その他の条件によって種々異なり場合によっては有効成分化合物のみでもよいが、通常は0.5～9.5%（重量）好ましくは2～70%（重量）の範囲である。

〔発明の効果〕

本発明の化合物は土壌施用、茎葉散布いずれの処理方法においても、イネいもち病、イ

ネ白葉枯病、イネもみ枯細菌病などの水稻病害、キュウリ斑点細菌病などの細菌病に高い防除効果を示し、薬剤耐性菌にも有効で、植物体に薬害などの悪影響を及ぼさない農園芸用殺菌剤である。

〔実施例〕

以下に実施をあげて本発明を説明する。

合成例 1.

N-(4-メチルフェニルスルホニル)-2-クロロニコチン酸アミド（化合物No. 3）の合成：

ビリジン 30 ml 中に、4-メチルベンゼンスルホンアミド 1.7 g（0.01 モル）を溶解後 2-クロロニコチン酸クロライド 1.8 g（0.01 モル）を、冷却下に 5°～10℃を保ちながら滴下する。室温で 2 時間攪拌し、5%塩酸水中に注ぎ、析出してくる結晶をろ取する。粗結晶を酢酸エチル-n-ヘキサン混合溶媒で再結晶することにより 1.5 g（収率 48.4%）の白色結晶を得る。

融点 163°～164.5℃

合成例 2.

N-(2,4,5-トリクロロフェニルスルホニル)-6-クロロニコチン酸アミド（化合物No. 9）の合成：

N,N-ジメチルホルムアミド 30 ml 中に、2,4,5-トリクロロベンゼンスルホンアミド 2.6 g（0.01 モル）を溶解し、60%水素化ナトリウム 0.5 g（0.0125 M）を添加し室温で 30 分間攪拌する。氷水冷下に 2-クロロニコチン酸クロライド 1.8 g（0.01 モル）を 15℃以下で滴下し、室温で 3 時間攪拌後、氷水中に注ぎ、析出してくる結晶をろ取する。粗結晶をエタノールで再結晶することにより 3.3 g（収率 82.5%）の白色結晶を得る。

融点 239°～241℃

合成例 3.

N-(2-メチルフェニルスルホニル)-ニコチン酸アミド（化合物No. 2）の合成：

ニコチン酸 3.7 g（0.03 モル）と o-トルエ

ンスルホン酸イソシアナート 6 g（0.03 モル）を激しく攪拌しながら徐々に加熱し、125°～130℃で、炭酸ガスの発泡が停止するまで反応する。（30 分間～1 時間）、固化した粗生成物を酢酸エチルで再結晶化することにより、5.6 g（収率 67.6%）の淡褐色結晶を得る。

融点 252°～254℃

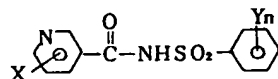
合成例 4.

N-(4-メチルチオフェニルスルホニル)-2-メチルチオニコチン酸アミド（化合物No. 19）の合成：

2-メチルチオニコチン酸 3-メチルフェニルエステル 2.6 g（0.01 モル）、4-メチルチオベンゼンスルホンアミド 2.1 g（0.01 モル）と無水炭酸カリウム 1.4 g（0.01 モル）を 110°～130℃で攪拌溶解する。30 分間～1 時間後、炭酸ガスの発生が止んだら水 50 ml を加え、更に濃塩酸を滴下し、酸性を示すまで加える。析出してきた粗結晶をろ取し、酢酸エチル・ヘキサン混合溶媒で再結晶すると、2.7 g

(収率76.2%)の白色結晶を得る。

合成例1~3の方法により、さらに本発明化合物が合成された。それらの代表的なものを第1表に示す。



第 1 表

化合物 No.	式I)の置換基		融 点 (°C)	外 観
	X	Yn		
1	H	4-CH ₃	m.227°-229°C	白色結晶
2	H	2-CH ₃	m.252°-254°C	淡褐色結晶
3	2-Cl	4-CH ₃	m.163°-164.5°C	白色結晶
4	2-Cl	2-Cl	m.203.5°-204.5°C	白色結晶
5	2-Cl	2-CH ₃	m.177°-178°C	白色結晶
6	2-Cl	2-F	m.177°-178°C	白色結晶
7	2-Cl	H	m.167°-169°C	白色結晶

21	H	4-SCH ₃	m.202°-205°C	白色結晶
22	H	2-CF ₃ , 4-Cl	m.292°-293°C	白色結晶
23	6-Cl	4-F	m.204°-206°C	白色結晶

以下に製剤例を示すが、農薬補助剤の種類および混合比率はこれらに限定されることなく、広い範囲で使用可能である。なお「部」とあるのは重量部を意味する。

製剤例 1. 粉 剤

化合物No.2、2部およびクレー98部を混合粉砕し、粉剤とする。

製剤例 2. 水和剤

化合物No.9、20部とカオリン75部と高級アルコール硫酸ナトリウム3部およびリグニンスルホン酸ナトリウム2部とを混合粉砕し水和剤とする。

製剤例 3. 粒 剤

化合物No.22、8部、珪藻土36部ベントナ

8	2-Cl	4-F	m.149°-151°C	白色結晶
9	6-Cl	2,4,5-Cl ₃	m.239°-241°C	白色結晶
10	6-Cl	4-OCH ₃	m.204°-206°C	白色結晶
11	4-Cl	4-F	m.223°-225°C	白色結晶
12	H	H	m.245°-246°C	白色結晶
13	2-SCH ₃	4-CH ₃	m.151°-152°C	白色結晶
14	5-Br	4-CH ₃	m.210°-211°C	白色結晶
15	H	2-CH ₃ , 4-Cl	m. >250 °C	白色結晶
16	H	4-Cl	m.225°-226°C	白色結晶
17	5-Br	3-CF ₃	m.187°-188°C	白色結晶
18	2-SCH ₃	2-CF ₃ , 4-Cl	m.174°-176°C	白色結晶
19	2-SCH ₃	4-SCH ₃	m.140°-141°C	白色結晶
20	2-SCH ₃	3-CF ₃	m.159°-163°C	白色結晶

イト24部、タルク30部および崩壊剤2部を混合した後、水18部を加え、均等に湿潤させ、整粒し、次に射出成形機を通して押し出し、造粒機で整粒した後、乾燥し粒径0.6mm~1mmの粒剤とする。

製剤例 4. 微粒剤

化合物No.1、5部をポリビニルアルコール1部およびクレー14部を均一に混合粉砕し、濃厚粉状物となす。別に74~105μの油非吸収性の鉱物質粗粉80部を適当な混合機に入れながら水15部を加え湿らせ、上記濃厚粉状物を添加し被覆せしめ乾燥し微粒剤とする。

次に本発明の化合物が各種の農園芸用作物病害に対し、すぐれた防除効果を有していることを実験例により説明する。

実験例 1. イネいもち病防除試験(土壌施用)

たて11cm、よこ5cm、高さ10cmのプラスチック製のポットに2週間イネ(品種:埼玉もち10号)を生育させ、このイネに製剤例3の方法で作成した本発明化合物を有効成分とする

粒剤を所定量土壌施用し、5日後にイネいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*) の孢子懸濁液を噴霧接種し、23℃の湿室に2日間保った後、温室内で発病させ、接種10日後に発病程度を調査し防除価を算出した。結果は第2表の通りである。なお対照薬剤としてIBP粒剤(有効成分:Sーベンジルジイソプロピルホスホロチオレート)を用いた。

- 発病程度
- 0: 病斑が全く認められない。
 - 1: 病斑がわずかに認められる。
 - 2: 病斑が多数認められる。
 - 3: 病斑がきわめて多く枯死葉がわずかに認められる。
 - 4: 枯死葉が多く認められる。
 - 5: 枯死葉がきわめて多く認められる。

$$\text{防除価} = \frac{\text{無処理区の発病程度} - \text{処理区の発病程度}}{\text{無処理区の発病程度}} \times 100$$

第2表 イネいもち病防除試験(土壌施用)

供試化合物		有効成分処理量 a.i. ㏍/ポット	防 除 価	薬 害
本 発 明 化 合 物 No	1	2 0	8 2	なし
	2	・	8 3	・
	6	・	6 7	・
	7	・	6 6	・
	9	・	7 4	・
	1 0	・	7 1	・
	1 2	・	6 9	・
	1 4	・	7 3	・
	1 5	・	7 6	・
	1 6	・	7 6	・
	1 7	・	7 2	・
対照 薬剤	2 1	・	7 7	・
	2 2	・	7 6	・
	2 3	・	7 5	・
	I B P 粒剤	・	6 5	・

実験例2 イネいもち病防除試験(茎葉散布)

たて11cm、よこ10cm、高さ10cmのプラスチック製のポットに2週間、イネ(品種:埼玉もち10号)を生育させ、このイネに製剤例2の方法で作成した本発明化合物を有効成分とする水和剤を希釈して得た所定濃度の薬液を茎葉散布した。風乾後、イネいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*) の孢子懸濁液を噴霧接種し、23℃の湿室に2日間保った後、温室内で発病させ、接種10日後に発病程度を調査し、防除価を算出した。結果は第3表の通りである。なお対照薬剤としてIBP乳剤(有効成分:Sーベンジルジイソプロピルホスホロチオレート)を用いた。

- 発病程度
- 0: 病斑が全く認められない。
 - 1: 病斑がわずかに認められる。
 - 2: 病斑が多数認められる。
 - 3: 病斑がきわめて多く枯死葉がわずかに認められる。
 - 4: 枯死葉が多く認められる。
 - 5: 枯死葉がきわめて多く認められる。

$$\text{防除価} = \frac{\text{無処理区の発病程度} - \text{処理区の発病程度}}{\text{無処理区の発病程度}} \times 100$$

第3表 イネいもち病防除試験(茎葉散布)

供試化合物		有効成分濃度 ppm	防 除 価	薬 害
本 発 明 化 合 物 No	1	200	72	なし
	9	・	68	・
	11	・	67	・
	15	・	70	・
	18	・	68	・
対照 薬剤	I B P乳剤	・	60	・

特許出願人 日本化薬株式会社